

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-312445
 (43)Date of publication of application : 28.11.1995

(51)Int.Cl. H01L 33/00

(21)Application number : 06-113484 (71)Applicant : TOYODA GOSEI CO LTD
 (22)Date of filing : 28.04.1994 (72)Inventor : KOIKE MASAYOSHI
 MANABE KATSUhide
 SHIBATA NAOKI
 KATO HISAYOSHI
 SASA MICHINARI
 ASAI MAKOTO
 YAMAZAKI SHIRO

(30)Priority

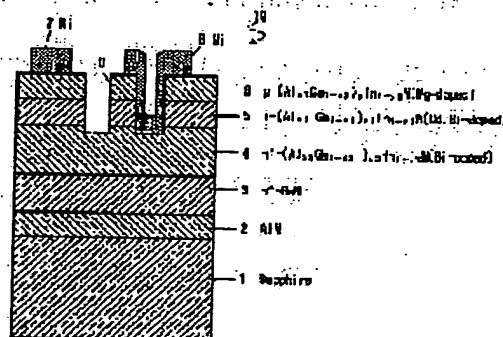
Priority number : 06 76514 Priority date : 22.03.1994 Priority country : JP

(54) III GROUP NITRIDE SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a spectrum in almost pure blue color by adding donor impurities and acceptor impurities to a light emitting layer for improving the light emitting intensity of a light emitting element using AlGaInN semiconductor.

CONSTITUTION: Within a light emitting diode 10, an AlN buffer layer is formed on a sapphire substrate 1 and then a high carrier concentration n⁻ layer 3 comprising silicon doped GaN, another high carrier concentration n⁺ layer 4 comprising silicon doped (Al_x2Ga1-x2)y2N, another high carrier concentration n⁺ layer 4 comprising silicon doped (Al_x2Ga1-x2)y2In1-y2N of an i layer (light emitting layer) 5 comprising silicon doped (Al_x2Ga1-x2)y2In1-y2N as well as a P layer 6 magnesium doped (Al_x2Ga1-x2)y2In1-y2N are formed on the buffer layer. Through these procedures, the electrons in donor level and the holes in acceptor level are to be recoupled on the light emitting mechanism so as to improve the light emitting intensity by mixing the light emitting layer 5 with the donor impurities (Si) and the acceptor impurities (Cd).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.08.1996
 [Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.05.1997
 [Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3016241

[Date of registration] 24.12.1999

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection] 09-09416

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection] 05.06.1997

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

[Title of the Invention]

GROUP III NITRIDE LIGHT-EMITTING SEMICONDUCTOR DEVICE

[Summary]

[Object]

The light emission intensity is increased and making a light emission color blue is improved.

[Constitution]

A buffer layer 2 of AlN of 500Å is formed on a sapphire substrate 1. There are formed sequentially thereon, a high carrier density n⁺ layer 3 of silicon-doped GaN having a film thickness of about 2.0 μm and an electron density of $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, a high carrier density n⁺ layer 4 of silicon-doped (Al_{x2}Ga_{1-x2})_{y2}In_{1-y2}N having a film thickness of about 2.0 μm and an electron density of $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, an n layer (light emission layer) 5 of zinc- and silicon-doped (Al_{x1}Ga_{1-x1})_{y1}In_{1-y1}N having a film thickness of about 0.5 μm, and a p layer 6 of magnesium-doped (Al_{x2}Ga_{1-x2})_{y2}In_{1-y2}N having a film thickness of about 1.0 μm and a hole density of $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$. There are formed electrodes 7 and 8 formed by nickel to be connected to the p layer 6 and the high carrier density n⁺ layer 4. They are electrically insulation- separated by a channel 9. The component ratio of Al, Ga and In of the layers 4, 5 and 6 is selected so that the lattice constants of the layers correspond with the lattice constant of the layer 3.

What is claimed is:

1. A light-emitting device having a three-layer structure in which using a Group III nitride semiconductor ($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$; $X = 0$, $Y = 0$, $X = Y = 0$), an n layer exhibiting an n conduction type, a p layer exhibiting a p conduction type, and a light emission layer interposed therebetween are formed by a homojunction, a single hetero junction or a double hetero junction,

wherein a donor impurity and an acceptor impurity are added to said light emission layer.

2. The light-emitting device according to claim 1, wherein said donor impurity is a Group IV element and said acceptor impurity is a Group II element.

3. The light-emitting device according to claim 1, wherein said donor impurity is silicon (Si) and said acceptor impurity is cadmium (Cd).

4. The light-emitting device according to claim 1, wherein said donor impurity is silicon (Si) and said acceptor impurity is zinc (Zn).

5. The light-emitting device according to claim 1, wherein said donor impurity is silicon (Si) and said acceptor impurity is magnesium (Mg).

6. The light-emitting device according to claim 1, wherein said light emission layer exhibits an n conduction type, semi-insulation, or a p conduction type depending on the density

ratio of the donor impurity and the acceptor impurity.

7. The light-emitting device according to claim 1, wherein said donor impurity is a Group VI element.

8. The light-emitting device according to claim 1, wherein the component ratio of Al, Ga and In of said p layer and said n layer existing on both sides of said light emission layer and said light emission layer is selected so as to correspond with the lattice constant of the high carrier density layer n⁺ layer of GaN.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

The present invention relates to a light-emitting device using a Group III nitride semiconductor.

[0002]

[Prior Art]

There has been known a blue light-emitting diode using an AlGaInN compound semiconductor. The compound semiconductor is of a direct transition type. Attention is given to it because the light emission efficiency is high and the light emission color is blue, one of the three primary colors of a light.

[0003]

It has recently been apparent that an AlGaInN semiconductor can be of a p type by doping Mg to irradiate an

electron beam thereon or by heat treatment. As a result, in place of an MIS type having a junction of a conventional n layer and a semi-insulation layer (i layer), there is proposed a light-emitting diode having a double hetero pn junction using a p layer of AlGa_N, a light emission layer of Zn-doped InGa_N, and an n layer of AlGa_N.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention]

In the above-mentioned light-emitting diode of a double hetero pn junction type, Zn is doped as a light emission center into a light emission layer. The light emission intensity of the light-emitting diode of this type is improved significantly. The light emission intensity is desired to be further improved. In this manner, in the prior art light-emitting device, only an acceptor impurity of magnesium (Mg) or zinc (Zn) is added into the light emission layer. The light emission mechanism of the device is based on transition between the conduction belt and the acceptor level. The energy level difference is large and non-light emission recombination via other deep levels is dominant. The light emission intensity is not high. In addition, the light emission peak wavelength is 380 to 440nm and is rather shifted to the shortwave side from the pure blue color. The present invention has been made to solve the above-mentioned problems and an object of the present invention is to increase the light emission intensity of a light-emitting device using

an AlGaInN semiconductor to obtain a spectrum closer to the pure blue color.

[0005]

[Means for Solving the Problems]

In the invention according to claim 1, a light-emitting device having a three-layer structure in which using a Group III nitride semiconductor ($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$; $X = 0$, $Y = 0$, $X = Y = 0$), an n layer exhibiting an n conduction type, a p layer exhibiting a p conduction type, and a light emission layer interposed therebetween are formed by a homojunction, a single hetero junction or a double hetero junction, wherein a donor impurity and an acceptor impurity are added to the light emission layer.

[0006]

In the invention according to claim 2, the donor impurity is a Group IV element and the acceptor impurity is a Group II element. In the invention according to claim 3, the donor impurity is silicon (Si) and the acceptor impurity is cadmium (Cd).

[0007]

In the invention according to claim 4, the donor impurity is silicon (Si) and the acceptor impurity is zinc (Zn). In the invention according to claim 5, the donor impurity is silicon (Si) and the acceptor impurity is magnesium (Mg). In the invention according to claim 6, the light emission layer

exhibits an n conduction type, semi-insulation, or a p conduction type depending on the density ratio of the donor impurity and the acceptor impurity.

[0008]

In the invention according to claim 7, the donor impurity is a Group VI element.

In the invention according to claim 8, the component ratio of Al, Ga and In of the p layer and the n layer existing on both sides of the light emission layer and the light emission layer is selected so as to correspond with the lattice constant of the high carrier density layer n⁺ layer of GaN.

[0009]

[Operation and Effect of the Invention]

As described above, the donor impurity and the acceptor impurity are mixed into the light emission layer. The light emission mechanism becomes a recombination of an electron at a donor level with a positive hole at an acceptor level so as to increase the light emission intensity. The recombination of the electron at a donor level with the positive hole at the acceptor level is produced in the light emission layer. As a result, the light emission intensity is increased.

[0010]

[Embodiments]

[First Embodiment]

In Fig. 1, a light-emitting diode 10 has a sapphire

substrate 1. A buffer layer 2 of AlN of 500Å is formed on the sapphire substrate 1. On the buffer layer 2, there are formed sequentially, a high carrier density n^+ layer 3 of silicon-doped GaN having a film thickness of about $2.0\mu\text{m}$ and an electron density of $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, a high carrier density n^+ layer 4 of silicon-doped $(\text{Al}_{x_2}\text{Ga}_{1-x_2})_{y_2}\text{In}_{1-y_2}\text{N}$ having a film thickness of about $2.0\mu\text{m}$ and an electron density of $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, an i layer (light emission layer) 5 of cadmium(Cd)- and silicon-doped $(\text{Al}_{x_1}\text{Ga}_{1-x_1})_{y_1}\text{In}_{1-y_1}\text{N}$ having a film thickness of about $0.5\mu\text{m}$, and a p layer 6 of magnesium-doped $(\text{Al}_{x_2}\text{Ga}_{1-x_2})_{y_2}\text{In}_{1-y_2}\text{N}$ having a film thickness of about $1.0\mu\text{m}$ and a hole density of $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$. There are formed an electrode 7 formed by nickel connected to the p layer 6 and an electrode 8 formed by nickel connected to the high carrier density n^+ layer 4. The electrodes 7 and 8 are electrically insulation-separated by a channel 9.

[0011]

A method for manufacturing a light-emitting diode 10 of this structure will be described. The light-emitting diode 10 is manufactured by vapor growth by metal organic vapor phase epitaxy (hereinafter, referred to as "MOVPE"). The used gases are NH_3 , carrier gas H_2 or N_2 , trimethylgallium ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$) (hereinafter, referred to as "TMG"), trimethylaluminum ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) (hereinafter, referred to as "TMA"), trimethylindium ($\text{In}(\text{CH}_3)_3$) (hereinafter, referred to as "TMI"), dimethylcadmium ($\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$) (hereinafter, referred to as "DMCd"), silane (SiH_4),

and cyclopentadienyl magnesium ($\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) (hereinafter, referred to as "CP₂Mg").

[0012]

A single crystal sapphire substrate 1 having, as a principal face, a face cleaned by organic cleaning and heat treatment is mounted on a susceptor placed in a reaction chamber of an MOVPE apparatus. While flowing H₂ at an atmospheric pressure at a flow rate of 2 liter//min into the reaction chamber, the sapphire substrate 1 is gas-phase etched at 1100°C.

[0013]

The temperature is lowered to 400°C to supply H₂ at 20 liter/min, NH₃ at 10 liter/min, and TMA at 1.8×10^{-5} mol/min to form the buffer layer 2 of AlN to have a thickness of about 500 Å. The temperature of the sapphire substrate 1 is maintained at 1150°C to form a high carrier density n⁺ layer 3 of silicon-doped GaN having a film thickness of about 2.2 μm and an electron density of $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$.

[0014]

There will be described below an example of the component ratio of the light emission layer 5 (active layer) and the clad layers 4 and 6 and the crystal growth conditions when the light emission peak wavelength is set to 430nm with cadmium (Cd) and silicon (Si) as a light emission center. After forming the high carrier density n⁺ layer 3, the temperature of the sapphire substrate 1 is maintained at 850°C to admit N₂ or H₂ at 10

liter/min, NH_3 at 10 liter/min, TMG at 1.12×10^{-4} mol/min, TMA at 0.47×10^{-4} mol/min, TMI at 0.1×10^{-4} mol/min, and silane. There is formed a high carrier density n^+ layer 4 of silicon-doped $(\text{Al}_{0.47}\text{Ga}_{0.53})_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{N}$ having a film thickness of about $0.5 \mu\text{m}$ and a density of $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$.

[0015]

The temperature is maintained at 850°C to admit N_2 or H_2 at 20 liter/min, NH_3 at 10 liter/min, TMG at 1.53×10^{-4} mol/min, TMA at 0.47×10^{-4} mol/min, TMI at 0.02×10^{-4} mol/min, DMCd at 2×10^{-7} mol/min, and silane at 10×10^{-9} mol/min. There is formed a light emission layer 5 of cadmium (Cd) - and silicon (Si) -doped $(\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7})_{0.94}\text{In}_{0.06}\text{N}$ having a film thickness of about $0.5 \mu\text{m}$. The light emission layer 5 is a high resistance layer. The density of cadmium (Cd) in the light emission layer 5 is $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$. The density of silicon (Si) is $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$.

[0016]

The temperature is maintained at 1100°C to admit N_2 or H_2 at 20 liter/min, NH_3 at 10 liter/min, TMG at 1.12×10^{-4} mol/min, TMA at 0.47×10^{-4} mol/min, TMI at 0.1×10^{-4} mol/min, and CP_2Mg at 2×10^{-4} mol/min. There is formed a p layer 6 of magnesium (Mg) -doped $(\text{Al}_{0.47}\text{Ga}_{0.53})_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{N}$ having a film thickness of about $1.0 \mu\text{m}$. The density of magnesium (Mg) of the p layer 6 is $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$. In this state, the p layer 6 is an insulator having a resistivity of above $10^8 \Omega\text{cm}$.

[0017]

A reflection electron diffraction apparatus is used to uniformly irradiate an electron beam onto the p layer 6. Under the electron beam irradiation conditions, an acceleration voltage is about 10KV, a material current is $1\mu\text{A}$, a beam travel speed is 0.2mm/sec, a beam diameter is $60\mu\text{m}\phi$, and a degree of vacuum is 5.0×10^{-5} Torr. With irradiation of the electron beam, the p layer 6 becomes a p conduction type semiconductor having a hole density of $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ and a resistivity of $2\Omega\text{cm}$. In this manner, a wafer having a multi-layer structure as shown in Fig. 2 is obtained.

[0018]

Figs. 3 to 7 shown below are cross-sectional views showing only one device on the wafer. Actually, the wafer in which the device is repeated sequentially is subjected to a process to be cut for each of the devices.

[0019]

As shown in Fig. 3, an SiO_2 layer 11 is formed on the p layer 6 by sputtering so as to have a thickness of 2000\AA . A photoresist 12 is coated onto the SiO_2 layer 11. With photolithograph, on the p layer 6, the photoresist of an electrode forming portion A corresponding to a hole 15 formed so as to reach the high carrier density n^+ layer 4 and a portion B forming the channel 9 insulation-separating the electrode forming portion from the electrode of the p layer 6.

[0020]

As shown in Fig. 4, the SiO₂ layer 11 uncovered by the photoresist 12 is removed by a hydrofluoric acid etching liquid. As shown in Fig. 5, the p layer 6 of the portions uncovered by the photoresist 12 and the SiO₂ layer 11, the light emission layer 5 thereunder, and part of the top surface of the high carrier density n⁺ layer 4 are dry etched by supplying at a degree of vacuum of 0.04 Torr, a high frequency power of 0.44W/cm², and a BCl₃ gas of 10ml/min, and then, are dry etched by Ar. In this process, there are formed the hole 15 for taking out the electrode from the high carrier density n⁺ layer 4 and the channel 9 for insulation separation.

[0021]

As shown in Fig. 6, the SiO₂ layer 11 remaining on the p layer 6 is removed by hydrofluoric acid. As shown in Fig. 7, an Ni layer 13 is formed on the entire top surface of the sample by deposition. The Ni layer 13 electrically connected to the high carrier density n⁺ layer 4 is formed in the hole 15. As shown in Fig. 7, a photoresist 14 is coated onto the Ni layer 13 to be pattern-formed into a predetermined shape by photolithograph so that the electrode parts for the high carrier density n⁺ layer 4 and the p layer 6 remain.

[0022]

As shown in Fig. 7, with the photoresist 14 as a mask, the exposition part of the Ni layer 13 thereunder is etched with a nitric acid etching liquid. At this time, the Ni layer 13

deposited onto the channel 9 for insulation separation is removed completely. The photoresist 14 is removed with acetone so that the electrode 8 of the high carrier density n^+ layer 4 and the electrode 7 of the p layer 6 remain. The wafer processed as described above is cut for each of the devices to obtain a gallium nitride light-emitting device of a pn structure shown in Fig. 1.

[0023]

The light-emitting device thus obtained has a driving current of 20mA, a light emission peak wavelength of 430nm, and a light emission intensity of 100mcd.

[0024]

The densities of the above-mentioned cadmium (Cd) and the silicon (Si) are preferably within 1×10^{17} to 1×10^{20} to increase the light emission intensity. The density of silicon (Si) is preferably about 1/2 to 1/10 lower than that of the cadmium (Cd).

[0025]

The embodiment is formed into a double hetero junction so that the bandgap of the light emission layer 5 is lower than that of the p layer 6 and the high carrier density n^+ layer 4 existing on both sides thereof. The component ratio of Al, Ga and In of the three layers is selected so as to correspond with the lattice constant of the high carrier density n^+ layer 4 of GaN. In addition, the embodiment uses the double hetero junction

structure, but may be of a single hetero junction structure.

[0026]

[Second Embodiment]

Cadmium (Cd) and silicon (Si) are added to the light emission layer 5 of First Embodiment. As shown in Fig. 8, zinc (Zn) and silicon (Si) are added to a light emission layer 5 of Second Embodiment. After forming the high carrier density n^+ layer 3, the temperature of the sapphire substrate 1 is maintained at 800°C to admit N_2 at 20 liter/min, NH_3 at 10 liter/min, TMG at 1.12×10^{-4} mol/min, TMA at 0.47×10^{-4} mol/min, TMI at 0.1×10^{-4} mol/min, and silane. There is formed a high carrier density n^+ layer 4 of silicon-doped $(Al_{0.3}Ga_{0.7})_{0.94}In_{0.06}N$ having a film thickness of about 0.5 μm and a density of $2 \times 10^{19}/cm^3$.

[0027]

The temperature is maintained at 1150°C to admit, for 7 minutes, N_2 at 20 liter/min, NH_3 at 10 liter/min, TMG at 1.53×10^{-4} mol/min, TMA at 0.47×10^{-4} mol/min, TMI at 0.02×10^{-4} mol/min, silane at 10×10^{-9} mol/min, and DEZ at 2×10^{-4} mol/min. There is formed a light emission layer 5 of silicon (Si)- and zinc (Zn)-doped $(Al_{0.09}Ga_{0.91})_{0.99}In_{0.01}N$ having a film thickness of about 0.5 μm . The density of zinc (Zn) in the light emission layer 5 is $2 \times 10^{18}/cm^3$. The density of silicon (Si) is $1 \times 10^{18}/cm^3$.

[0028]

The temperature is maintained at 1100°C to admit N_2 at 20

liter/min, NH_3 at 10 liter/min, TMG at 1.12×10^{-4} mol/min, TMA at 0.47×10^{-4} mol/min, TMI at 0.1×10^{-4} mol/min, and CP_2Mg at 2×10^{-4} mol/min. There is formed a p layer 6 of magnesium (Mg)-doped $(\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7})_{0.94}\text{In}_{0.06}\text{N}$ having a film thickness of about $1.0 \mu\text{m}$. The density of magnesium (Mg) of the p layer 6 is $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$. In this state, the p layer 6 is an insulator having a resistivity of above $10^8 \Omega\text{cm}$.

[0029]

A reflection electron diffraction apparatus is used to uniformly irradiate an electron beam onto the p layer 6. The electron beam irradiation conditions are the same as those of Embodiment 1. A light-emitting diode 10 is formed by the same manufacturing method as Embodiment 1. The light-emitting diode 10 has a light emission peak wavelength of 430nm and a light emission intensity of 1000mcd.

[0030]

[Third Embodiment]

A light-emitting diode of Third Embodiment is of a structure shown in Fig. 9. The light emission layer 5 of Second Embodiment is added magnesium (Mg) to irradiate an electron beam thereto, which is of p-type. Formation of other layers except for the light emission layer 5 is the same as Second Embodiment. In addition, in the process for manufacturing the light-emitting diode of Second Embodiment, Cp_2Mg is added to the light emission layer 5 at 2×10^{-7} mol/min.

[0031]

There is formed a light emission layer 5 of magnesium (Mg)-, zinc (Zn)- and silicon (Si)-doped $(\text{Al}_{0.09}\text{Ga}_{0.91})_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{N}$ having a film thickness of about $0.5\mu\text{m}$. In this state, the light emission layer 5 is an insulator having a resistivity of above $10^8\Omega\text{cm}$. The density of magnesium (Mg) of the light emission layer 5 is $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$. The density of zinc (Zn) is $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$. The density of silicon (Si) is $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$.

[0032]

A reflection electron diffraction apparatus is used to uniformly irradiate an electron beam onto the light emission layer 5 and the p layer 6. The electron beam irradiation conditions are the same as those of Embodiment 1. With the electron beam irradiation, the light emission layer 5 and the p layer 6 become a p conduction type semiconductor having a hole density of $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ and a resistivity of $2\Omega\text{cm}$.

[0033]

[Fourth Embodiment]

In a light-emitting diode of Fourth Embodiment, a light emission layer 5 is GaN and has a single hetero junction. One junction is of a high density n^+ layer 4 of GaN to which high-density silicon (Si) is added and a light emission layer 5 of GaN to which zinc (Zn) and silicon (Si) are added. The other junction is of the light emission layer 5 of GaN and a p layer 61 of p conduction type $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ to which magnesium (Mg) is

added. In this embodiment, on the p layer 61, a p conduction type contact layer 62 of GaN to which magnesium (Mg) is added is formed. A channel 9 for insulation separation is formed through the contact layer 62, the p layer 61, and the light emission layer 5.

[0034]

In Fig. 10, a light-emitting diode 10 has a sapphire substrate 1. A buffer layer 2 of AlN of 500 Å is formed on the sapphire substrate 1. On the buffer layer 2, there are formed sequentially, a high carrier density n^+ layer 4 of silicon-doped GaN having a film thickness of about $4.0\text{ }\mu\text{m}$ and an electron density of $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, a light emission layer 5 of zinc- and silicon-doped GaN having a film thickness of about $0.5\text{ }\mu\text{m}$, a p layer 61 of magnesium-doped $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ having a film thickness of about $0.5\text{ }\mu\text{m}$ and a hole density of $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, and a contact layer 62 of magnesium-doped GaN having a film thickness of about $0.5\text{ }\mu\text{m}$ and a hole density of $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$. There are formed an electrode 7 formed by nickel connected to the contact layer 62 and an electrode 8 formed by nickel connected to the high carrier density n^+ 4 layer. The electrodes 7 and 8 are electrically insulation-separated by a channel 9.

[0035]

A method for manufacturing a light-emitting diode 10 of this structure will be described. The buffer layer 2 of AlN is formed, as in First Embodiment. The temperature of the sapphire

substrate 1 is maintained at 1150°C to form a high carrier density n⁺ layer 4 of silicon-doped GaN having a film thickness of about 4.0 μm, and n electron density of $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$.

[0036]

There will be described below an example of the component ratio of the light emission layer 5 and the clad layers, that is, the p layer 61 and the contact layer 62 and the crystal growth conditions when the light emission peak wavelength is set to 430nm with zinc (Zn) and silicon (Si) as a light emission center. After forming the high carrier density n⁺ layer 4, the temperature of the sapphire substrate 1 is maintained at 1000°C to admit N₂ or H₂ at 20 liter/min, NH₃ at 10 liter/min, TMG at 1.53×10^{-4} mol/min, DMZ at 2×10^{-7} mol/min, and silane at 10×10^{-9} mol/min. There is formed a light emission layer 5 of zinc (Zn)- and silicon (Si)-doped GaN having a film thickness of about 0.5 μm.

[0037]

The temperature is maintained at 1000°C to admit, for 7 minutes, N₂ or H₂ at 20 liter/min, NH₃ at 10 liter/min, TMG at 1.12×10^{-4} mol/min, TMA at 0.47×10^{-4} mol/min, and CP₂Mg at 2×10^{-7} mol/min. There is formed a p layer 61 of magnesium (Mg)-doped Al_{0.1}Ga_{0.9}N having a film thickness of about 0.5 μm. In this stage, the p layer 61 is an insulator having a resistivity of above $10^8 \Omega \text{cm}$. The density of magnesium (Mg) in the p layer 61 is $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$.

[0038]

The temperature is maintained at 1000°C to admit N₂ or H₂ at 20 liter/min, NH₃ at 10 liter/min, TMG at 1.12×10^{-4} mol/min, and CP₂Mg at 2×10^{-4} mol/min. There is formed a contact layer 62 of magnesium (Mg)-doped GaN having a film thickness of about 0.5 μm. The density of magnesium (Mg) of the contact layer 62 is $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$. In this state, the contact layer 62 is an insulator having a resistivity of above $10^8 \Omega \text{cm}$.

[0039]

A reflection electron diffraction apparatus is used to uniformly irradiate an electron beam onto the p layer 61 and the contact layer 62. The electron beam irradiation conditions are the same as those of Embodiment 1. With the electron beam irradiation, the p layer 61 and the contact layer 62 become a p conduction type semiconductor having a hole density of $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ and a resistivity of $2 \Omega \text{cm}$.

[0040]

As described above, the light-emitting diode 10 of a single hetero junction and in which a zinc (Zn) acceptor and a silicon (Si) donor are doped into the light emission layer 5. In Fourth Embodiment, magnesium (Mg) is doped into the light emission layer 5 to irradiate an electron beam thereto to allow the light emission layer 5 to be of a p conduction type.

[0041]

[Fifth Embodiment]

Unlike Fourth Embodiment, as shown in Fig. 11, a light emission layer 5 is formed by $\text{Al}_{x_2}\text{Ga}_{1-x_2}\text{N}$ into which zinc (Zn) and silicon (Si) are doped at the same time, a p layer 61 is formed by magnesium (Mg)-doped $\text{Al}_{x_1}\text{Ga}_{1-x_1}\text{N}$, and a high carrier density n^+ layer 4 is formed by silicon (Si)-doped $\text{Al}_{x_3}\text{Ga}_{1-x_3}\text{N}$. The component ratio x_1 , x_2 and x_3 is set so as to form a double hetero junction and a single hetero junction in which the bandgap of the light emission layer 5 is smaller than that of the high carrier density n^+ layer 4 and the p layer 61. The double hetero junction and the single hetero junction confine the carrier of the light emission layer 5 to increase the light emission brightness. The light emission layer 5 may be of semi-insulation, a p conduction type, or an n conduction type.

[0042]

[Sixth Embodiment]

A light emission layer 5 of Sixth Embodiment is different from the light emission layer 5 of Fifth Embodiment. As shown in Fig. 12, the light emission layer 5 may be formed by $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{N}$ into which zinc (Zn) and silicon (Si) are doped at the same time, a p layer 61 may be formed by magnesium (Mg)-doped $\text{Al}_{x_1}\text{Ga}_{1-x_1}\text{N}$, and a high carrier density n^+ layer 4 may be formed by silicon-doped $\text{Al}_{x_2}\text{Ga}_{1-x_2}\text{N}$. The component ratio x_1 , y and x_2 is set so as to form a double hetero junction in which the bandgap of the light emission layer 5 is smaller than that of the high carrier density n^+ layer 4 and the p layer 61. The double hetero

junction and the single hetero junction confine the carrier of the light emission layer 5 to increase the light emission brightness. The light emission layer 5 may be of semi-insulation, a p conduction type, or an n conduction type.

[0043]

In Fig. 13, a light-emitting diode 10 has a sapphire substrate 1. A buffer layer 2 of AlN of 500Å is formed on the sapphire substrate 1. On the buffer layer 2, there are formed sequentially, a high carrier density n^+ layer 4 of silicon-doped GaN having a film thickness of about $4.0\mu\text{m}$ and an electron density of $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, a light emission layer 5 of zinc- and silicon-doped $\text{Ga}_{0.94}\text{In}_{0.06}\text{N}$ having a film thickness of about $0.5\mu\text{m}$, a p layer 61 of magnesium-doped $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ having a film thickness of about $0.5\mu\text{m}$ and a hole density of $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, and a contact layer 62 of magnesium-doped GaN having a film thickness of about $0.5\mu\text{m}$ and a hole density of $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$. There are formed an electrode 7 formed by nickel connected to the contact layer 62 and an electrode 8 formed by nickel connected to the high carrier density n^+ 4 layer. The electrodes 7 and 8 are electrically insulation-separated by a channel 9.

[0044]

A method for manufacturing a light-emitting diode 10 of this structure will be described. The buffer layer 2 of AlN is formed, as in First Embodiment. The temperature of the sapphire substrate 1 is maintained at 1150°C to form a high carrier

density n^+ layer 4 of silicon-doped GaN having a film thickness of about $4.0\mu\text{m}$, and an electron density of $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$.

[0045]

There will be described below an example of the component ratio of a light emission layer 5 and the clad layers, that is, a p layer 61 and a contact layer 62 and the crystal growth conditions when the light emission peak wavelength is set to 450nm with zinc (Zn) and silicon (Si) as a light emission center. After forming the high carrier density n^+ layer 4, the temperature of the sapphire substrate 1 is maintained at 850°C to admit N_2 or H_2 at 20 liter/min, NH_3 at 10 liter/min, TMG at 1.53×10^{-4} mol/min, TMI at 0.02×10^{-4} mol/min, DMZ at 2×10^{-7} mol/min, and silane at 10×10^{-9} mol/min. There is formed a light emission layer 5 of zinc (Zn)- and silicon (Si)-doped $\text{Ga}_{0.94}\text{In}_{0.06}\text{N}$ having a film thickness of about $0.5\mu\text{m}$.

[0046]

The temperature is maintained at 850°C to admit, for 7 minutes, N_2 or H_2 at 20 liter/min, NH_3 at 10 liter/min, TMG at 1.12×10^{-4} mol/min, TMA at 0.47×10^{-4} mol/min, and CP_2Mg at 2×10^{-7} mol/min. There is formed a p layer 61 of magnesium (Mg)-doped $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ having a film thickness of about $0.5\mu\text{m}$. In this stage, the p layer 61 is an insulator having a resistivity of above $10^8\Omega\text{cm}$. The density of magnesium (Mg) in the p layer 61 is $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$.

[0047]

The temperature is maintained at 850°C to admit N₂ or H₂ at 20 liter/min, NH₃ at 10 liter/min, TMG at 1.12×10^{-4} mol/min, and CP₂Mg at 2×10^{-4} mol/min. There is formed a contact layer 62 of magnesium (Mg)-doped GaN having a film thickness of about 0.5 μm. The density of magnesium (Mg) of the contact layer 62 is $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$. In this state, the contact layer 62 is an insulator having a resistivity of above $10^8 \Omega \text{cm}$.

[0048]

A reflection electron diffraction apparatus is used to uniformly irradiate an electron beam onto the p layer 61 and the contact layer 62. The electron beam irradiation conditions are the same as those of Embodiment 1. With the electron beam irradiation, the p layer 61 and the contact layer 62 become a p conduction type semiconductor having a hole density of $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ and a resistivity of $2 \Omega \text{cm}$.

[0049]

In Embodiments 1 to 6, the light emission layer 5 may be of semi-insulation, a p conduction type, or an n conduction type. It is found that the densities of the zinc (Zn) and the silicon (Si) are preferably within 1×10^{17} to 1×10^{20} to increase the light emission intensity. More preferably, they are within 1×10^{18} to 1×10^{19} . When it is smaller than 1×10^{18} , the effect is low. When it is larger than 1×10^{19} , the crystallinity is deteriorated. The density of the silicon (Si) is 10 times to 1/10 smaller than that of the zinc (Zn). More preferably, it

may be about 1 to 1/10 or smaller than that.

[0050]

The light emission layer 5 is of an i type (semi-insulation) when the density of silicon (Si) is higher than that of cadmium (Cd). It is of an n conduction type when the density of silicon (Si) is lower than that of the cadmium (Cd).

[0051]

The embodiments show an example in which cadmium (Cd) is used as an acceptor impurity and silicon (Si) is used as a donor impurity. As the acceptor impurity, beryllium (Be), magnesium (Mg), zinc (Zn), cadmium (Cd) and mercury (Hg) may be used. As the donor impurity, carbon (C), silicon (Si), germanium (Ge), Tin (Sn) and lead (Pb) may be used.

[0052]

As the donor impurity, sulfur (S), selenium (Se) and Tellurium (Te) may be used. To be of the p-type, it is possible to conduct heat annealing, heat treatment in an N₂ plasma gas, and laser irradiation as well as electron beam irradiation.

[Brief Description of the Drawings]

Fig. 1 is a block diagram showing the structure of a light-emitting diode according to a specific first embodiment of the present invention;

Fig. 2 is a cross-sectional view showing a process for manufacturing the light-emitting diode of the embodiment;

Fig. 3 is a cross-sectional view showing a process for manufacturing the light-emitting diode of the embodiment;

Fig. 4 is a cross-sectional view showing a process for manufacturing the light-emitting diode of the embodiment;

Fig. 5 is a cross-sectional view showing a process for manufacturing the light-emitting diode of the embodiment;

Fig. 6 is a cross-sectional view showing a process for manufacturing the light-emitting diode of the embodiment;

Fig. 7 is a cross-sectional view showing a process for manufacturing the light-emitting diode of the embodiment;

Fig. 8 is a block diagram showing the structure of a light-emitting diode according to a second embodiment;

Fig. 9 is a block diagram showing the structure of a light-emitting diode according to a third embodiment;

Fig. 10 is a block diagram showing the structure of a light-emitting diode according to a fourth embodiment;

Fig. 11 is a block diagram showing the structure of a light-emitting diode according to a fifth embodiment;

Fig. 12 is a block diagram showing the structure of a light-emitting diode according to a sixth embodiment; and

Fig. 13 is a block diagram showing the structure of a light-emitting diode according to the sixth embodiment.

[Description of the Reference Numerals]

10 Light-emitting diode

- 1 Sapphire substrate
- 2 Buffer layer
- 3 High carrier density n^+ layer
- 4 High carrier density n^+ layer
- 5 Light emission layer
- 6 p layer
- 61 p layer
- 62 Cap layer
- 7, 8 Electrode
- 9 Channel

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-312445

(43) 公開日 平成7年(1995)11月28日

(51) IntCl.⁶
H 0 1 L 33/00識別記号 庁内整理番号
C

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-113484

(22) 出願日 平成6年(1994)4月28日

(31) 優先権主張番号 特願平6-76514

(32) 優先日 平6(1994)3月22日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000241463

豊田合成株式会社

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1
番地

(72) 発明者 小池 正好

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1
番地 豊田合成株式会社内

(72) 発明者 真部 勝英

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1
番地 豊田合成株式会社内

(74) 代理人 弁理士 藤谷 修

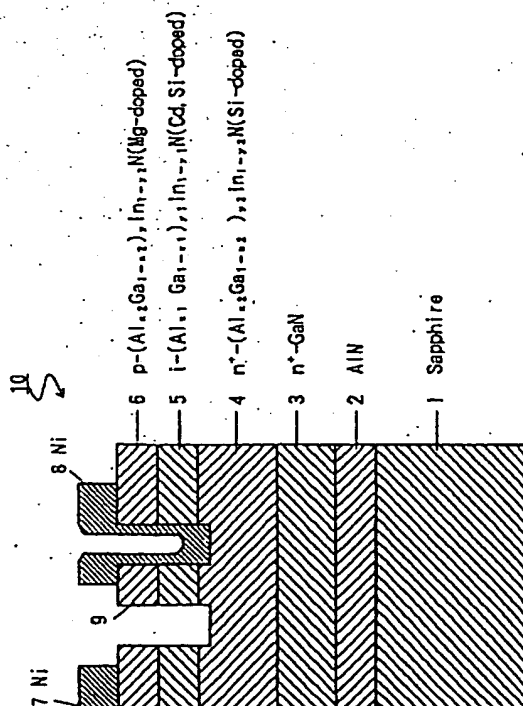
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3族空化物半導体発光素子

(57) 【要約】

【目的】 発光強度の向上及び発光色の青色化の向上

【構成】 サファイア基板1上に500 ÅのAlNのバッファ層2が形成され、その上に順に、膜厚約2.0 μm、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコンドープGaNの高キャリア濃度 n^+ 層3、膜厚約2.0 μm、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコンドープの $(\text{Al}_{x2}\text{Ga}_{1-x2})_{y2}\text{In}_{1-y2}\text{N}$ の高キャリア濃度 n^+ 層4、膜厚約0.5 μm、亜鉛及びシリコンドープの $(\text{Al}_{x1}\text{Ga}_{1-x1})_{y1}\text{In}_{1-y1}\text{N}$ の n 層(発光層)5、膜厚約1.0 μm、ホール濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ のマグネシウムドープの $(\text{Al}_{x2}\text{Ga}_{1-x2})_{y2}\text{In}_{1-y2}\text{N}$ の p 層6が形成されている。 p 層6と高キャリア濃度 n^+ 層4とに、それぞれ、接続するパッドで形成された電極7と電極8とが形成され、それらは、溝9により電氣的に絶縁分離されている。層4、5、6のAl、Ga、In、の成分比は各層の格子定数が層3の格子定数に一致するように選択されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 3族窒化物半導体($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$; $x=0$, $y=0$, $x=y=0$ を含む)を用いて、n伝導型を示すn層と、p伝導型を示すp層と、その間に介在する発光層がホモ接合、シングルヘテロ接合、又は、ダブルヘテロ接合で形成された3層構造を有する発光素子において、前記発光層には、ドナー不純物とアクセプタ不純物とが添加されていることを特徴とする発光素子。

【請求項2】 前記ドナー不純物は4族元素、前記アクセプタ不純物は2族元素であることを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項3】 前記ドナー不純物はシリコン(Si)で前記アクセプタ不純物はカドミウム(Cd)であることを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項4】 前記ドナー不純物はシリコン(Si)で前記アクセプタ不純物は亜鉛(Zn)であることを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項5】 前記ドナー不純物はシリコン(Si)で前記アクセプタ不純物はマグネシウム(Mg)であることを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項6】 前記発光層は、ドナー不純物とアクセプタ不純物との濃度割合によりn伝導型、半絶縁性、又は、p伝導型を示すことを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項7】 前記ドナー不純物は6族元素であることを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項8】 前記発光層の両側に存在する前記p層及び前記n層、さらに前記発光層のAl、Ga、Inの成分比はGaNの高キャリア濃度層 n^+ 層の格子定数に一致するように選択することを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は3族窒化物半導体を用いた発光素子に関する。

【0002】

【従来技術】 従来、青色の発光ダイオードとしてAlGaInN系の化合物半導体を用いたものが知られている。その化合物半導体は直接遷移型であることから発光効率が高いこと、光の3原色の1つである青色を発光色とすること等から注目されている。

【0003】 最近、AlGaInN系半導体においても、Mgをドーピングして電子線を照射したり、熱処理によりp型化できることが明らかになった。この結果、従来のn層と半絶縁層(i層)とを接合させたMIS型に換えて、AlGaInのp層と、ZnドーピングのInGaInの発光層と、AlGaInのn層とを用いたダブルヘテロpn接合を有する発光ダイオードが提案されている。

【0004】

n接合型の発光ダイオードは、発光層には発光中心としてZnがドーピングされている。このタイプの発光ダイオードは発光強度がかなり改善されたものの、さらに、発光強度の向上が望まれている。このように、従来の発光素子では、発光層にはマグネシウム(Mg)、又は、亜鉛(Zn)のアクセプタ不純物しか添加されていない。このために、この素子の発光機構は、伝導帯とアクセプタ準位との間の遷移によるものであるが、エネルギー準位差が大きいために、他の深い準位を介した非発光再結合が優勢となるため、発光強度が大きくない。又、発光ピーク波長は380~440nmであり、純青色に対してやや短波長側にシフトしている。本発明は上記の課題を解決するために成されたものであり、その目的は、AlGaInNの半導体を用いた発光素子の発光強度を向上させ、より純青色に近いスペクトルを得ることである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 請求項1に記載の発明は、3族窒化物半導体($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$; $x=0$, $y=0$, $x=y=0$ を含む)を用いて、n伝導型を示すn層と、p伝導型を示すp層と、その間に介在する発光層がホモ接合、シングルヘテロ接合、又は、ダブルヘテロ接合で形成された3層構造を有する発光素子において、発光層には、ドナー不純物とアクセプタ不純物とが添加されていることを特徴とする。

【0006】 請求項2の発明は、ドナー不純物を4族元素、アクセプタ不純物を2族元素としたことである。請求項3の発明は、ドナー不純物はシリコン(Si)でアクセプタ不純物はカドミウム(Cd)としたことである。

【0007】 請求項4の発明は、ドナー不純物はシリコン(Si)でアクセプタ不純物は亜鉛(Zn)としたことである。請求項5の発明は、ドナー不純物はシリコン(Si)でアクセプタ不純物はマグネシウム(Mg)としたことである。請求項6の発明は、発光層を、ドナー不純物とアクセプタ不純物との濃度割合によりn伝導型、半絶縁性、又は、p伝導型としたことである。

【0008】 請求項7の発明は、ドナー不純物を6族元素としたことである。請求項8の発明は、発光層の両側に存在するp層及びn層、さらに発光層のAl、Ga、Inの成分比をGaNの高キャリア濃度層 n^+ 層の格子定数に一致するように選択したことである。

【0009】

【発明の作用及び効果】 上記のように、発光層にドナー不純物とアクセプタ不純物とを混在させた為に、発光機構がドナー準位の電子とアクセプタ準位の正孔との再結合となり、発光強度が増加した。又、ドナー準位の電子とアクセプタ準位の正孔との再結合は、発光層の内部でも発生することになり、この結果としても、発光強度が向上する。

【0010】

第1実施例

図1において、発光ダイオード10は、サファイア基板1を有しており、そのサファイア基板1上に500 ÅのAlNのバッファ層2が形成されている。そのバッファ層2の上には、順に、膜厚約2.0 μm、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコンドープGaNから成る高キャリア濃度 n^+ 層3、膜厚約2.0 μm、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコンドープの $(\text{Al}_{x_2}\text{Ga}_{1-x_2})_{y_2}\text{In}_{1-y_2}\text{N}$ から成る高キャリア濃度 n^+ 層4、膜厚約0.5 μm、カドミウム(Cd)及びシリコンドープの $(\text{Al}_{x_1}\text{Ga}_{1-x_1})_{y_1}\text{In}_{1-y_1}\text{N}$ から成るi層(発光層)5、膜厚約1.0 μm、ホール濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ のマグネシウムドープの $(\text{Al}_{x_2}\text{Ga}_{1-x_2})_{y_2}\text{In}_{1-y_2}\text{N}$ から成るp層6が形成されている。そして、p層6に接続するニッケルで形成された電極7と高キャリア濃度 n^+ 層4に接続するニッケルで形成された電極8が形成されている。電極7と電極8とは、溝9により電氣的に絶縁分離されている。

【0011】次に、この構造の発光ダイオード10の製造方法について説明する。上記発光ダイオード10は、有機金属化合物気相成長法(以下「MOVPE」と記す)による気相成長により製造された。用いられたガスは、 NH_3 とキャリアガス H_2 又は N_2 とトリメチルガリウム($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$) (以下「TMG」と記す)とトリメチルアルミニウム($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) (以下「TMA」と記す)とトリメチルインジウム($\text{In}(\text{CH}_3)_3$) (以下「TMI」と記す)と、ダイメチルカドミニウム($\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$) (以下「DMCd」と記す)とシラン(SiH_4)とシクロペンタジエニルマグネシウム($\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) (以下「 CP_2Mg 」と記す)である。

【0012】まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄したa面を主面とする単結晶のサファイア基板1をMOVPE装置の反応室に載置されたサセプタに装着する。次に、常圧で H_2 を流速2 liter/分で反応室に流しながら温度1100℃でサファイア基板1を気相エッチングした。

【0013】次に、温度を400℃まで低下させて、 H_2 を20 liter/分、 NH_3 を10 liter/分、TMAを 1.8×10^{-5} モル/分で供給してAlNのバッファ層2が約500 Åの厚さに形成された。次に、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、膜厚約2.2 μm、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコンドープのGaNから成る高キャリア濃度 n^+ 層3を形成した。

【0014】以下、カドミウム(Cd)とシリコン(Si)を発光中心として発光ピーク波長を430nmに設定した場合の発光層5(アクティブ層)及びクラッド層4、6の組成比及び結晶成長条件の実施例を記す。上記の高キャリア濃度 n^+ 層3を形成した後、続いて、サファイア基板1の温度を850℃に保持し、 N_2 又は H_2 を10 liter/分、 NH_3 を10 liter/分、TMGを 1.12×10^{-4} モル/分、TMAを 0.47×10^{-4} モル/分、TMIを 0.1×10^{-4} モル/分、及び、シランを導入し、膜厚約0.5 μm、濃度 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$

の高キャリア濃度 n^+ 層4を形成した。

【0015】続いて、温度を850℃に保持し、 N_2 又は H_2 を20 liter/分、 NH_3 を10 liter/分、TMGを 1.53×10^{-4} モル/分、TMAを 0.47×10^{-4} モル/分、TMIを 0.02×10^{-4} モル/分、及び、DMCdを 2×10^{-7} モル/分とシランを 10×10^{-9} モル/分導入し、膜厚約0.5 μmのカドミウム(Cd)とシリコン(Si)ドープの $(\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7})_{0.94}\text{In}_{0.06}\text{N}$ から成る発光層5を形成した。発光層5は高抵抗層である。この発光層5におけるカドミウム(Cd)の濃度は、 $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ であり、シリコン(Si)の濃度は、 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ である。

【0016】続いて、温度を1100℃に保持し、 N_2 又は H_2 を20 liter/分、 NH_3 を10 liter/分、TMGを 1.12×10^{-4} モル/分、TMAを 0.47×10^{-4} モル/分、TMIを 0.1×10^{-4} モル/分、及び、 CP_2Mg を 2×10^{-4} モル/分導入し、膜厚約1.0 μmのマグネシウム(Mg)ドープの $(\text{Al}_{0.47}\text{Ga}_{0.53})_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{N}$ から成るp層6を形成した。p層6のマグネシウムの濃度は $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。この状態では、p層6は、まだ、抵抗率 $10^8 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体である。

【0017】次に、反射電子線回折装置を用いて、p層6に一樣に電子線を照射した。電子線の照射条件は、加速電圧約10KV、資料電流1 μA、ビームの移動速度0.2m/sec、ビーム径60 μmφ、真空度 $5.0 \times 10^{-5}\text{Torr}$ である。この電子線の照射により、p層6は、ホール濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、抵抗率 $2 \Omega\text{cm}$ のp伝導型半導体となった。このようにして、図2に示すような多層構造のウエハが得られた。

【0018】以下に述べられる図3から図7は、ウエハ上の1つの素子のみを示す断面図であり、実際は、この素子が連続的に繰り返されたウエハについて、処理が行われ、その後、各素子毎に切断される。

【0019】図3に示すように、p層6の上に、スパッタリングにより SiO_2 層11を2000 Åの厚さに形成した。次に、その SiO_2 層11上にフォトレジスト12を塗布した。そして、フォトリソグラフにより、p層6上において、高キャリア濃度 n^+ 層4に至るように形成される孔15に対応する電極形成部位Aとその電極形成部をp層6の電極と絶縁分離する溝9を形成する部位Bのフォトレジストを除去した。

【0020】次に、図4に示すように、フォトレジスト12によって覆われていない SiO_2 層11をフッ化水素酸系エッチング液で除去した。次に、図5に示すように、フォトレジスト12及び SiO_2 層11によって覆われていない部位のp層6とその下の発光層5、高キャリア濃度 n^+ 層4の上面一部を、真空度0.04Torr、高周波電力0.44W/cm²、 BCl_3 ガスを10 ml/分の割合で供給しドライエッチングした後、Arでドライエッチングした。この工程で、高キャリア濃度 n^+ 層4に対する電極取出しのため

【0021】次に、図6に示すように、p層6上に残っているSiO₂層11をフッ化水素酸で除去した。次に、図7に示すように、試料の上全面に、Ni層13を蒸着により形成した。これにより、孔15には、高キャリア濃度n⁺層4に電気的に接続されたNi層13が形成される。そして、図7に示すように、そのNi層13の上にフォトレジスト14を塗布して、フォトリソグラフにより、そのフォトレジスト14が高キャリア濃度n⁺層4及びp層6に対する電極部が残るように、所定形状にパターン形成した。

【0022】次に、図7に示すようにそのフォトレジスト14をマスクとして下層のNi層13の露出部を硝酸系エッチング液でエッチングした。この時、絶縁分離のための溝9に蒸着されたNi層13は、完全に除去される。次に、フォトレジスト14をアセトンで除去し、高キャリア濃度n⁺層4の電極8、p層6の電極7が残された。その後、上記の如く処理されたウエハは、各素子毎に切断され、図1に示すpn構造の窒化ガリウム系発光素子を得た。

【0023】このようにして得られた発光素子は、駆動電流20mAで、発光ピーク波長430nm、発光強度100mcdであった。

【0024】又、上記のカドミウム(Cd)とシリコン(Si)の濃度は、それぞれ、 $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{20}$ の範囲が発光強度を向上させる点で望ましい。又、シリコン(Si)の濃度は、カドミウム(Cd)に比べて、1/2 ~ 1/10の程度少ない方がより望ましい。

【0025】上記の実施例では、発光層5のバンドギャップが両側に存在するp層6と高キャリア濃度n⁺層4のバンドギャップよりも小さくなるようなダブルヘテロ接合に形成されている。又、これらの3つの層のAl、Ga、Inの成分比は、GaNの高キャリア濃度n⁺層の格子定数に一致するように選択されている。又、上記実施例ではダブルヘテロ接合構造を用いたが、シングルヘテロ接合構造であっても良い。

【0026】第2実施例

第1実施例の発光層5は、カドミウム(Cd)とシリコン(Si)とが添加されているが、第2実施例の発光層5は、図8に示すように、亜鉛(Zn)とシリコン(Si)とが添加されている。上記の高キャリア濃度n⁺層3を形成した後、続いて、サファイア基板1の温度を800℃に保持し、N₂を20 liter/分、NH₃を10 liter/分、TMGを 1.12×10^{-4} モル/分、TMAを 0.47×10^{-4} モル/分、TMIを 0.1×10^{-4} モル/分、及び、シランを導入し、膜厚約0.5 μm、濃度 $2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ のシリコンドープの(Al_{0.3}Ga_{0.7})_{0.94}In_{0.06}Nから成る高キャリア濃度n⁺層4を形成した。

【0027】続いて、温度を1150℃に保持し、N₂を20 liter/分、NH₃を10 liter/分、TMGを 1.53×10^{-4} モル/分、TMAを 0.47×10^{-4} モル/分、TMIを 0.1×10^{-4} モル/分、及び、シランを導入し、膜厚約0.5 μm、濃度 $2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ のシリコンドープの(Al_{0.3}Ga_{0.7})_{0.94}In_{0.06}Nから成る高キャリア濃度n⁺層4を形成した。

ル/分、シランを 10×10^{-9} モル/分、DEZを 2×10^{-4} モル/分で7分導入し、膜厚約0.5 μmのシリコン(Si)と亜鉛(Zn)のドープされた(Al_{0.09}Ga_{0.91})_{0.99}In_{0.01}Nから成る発光層5を形成した。この発光層5における亜鉛(Zn)の濃度は $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ であり、シリコン(Si)の濃度は $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ である。

【0028】続いて、温度を1100℃に保持し、N₂を20 liter/分、NH₃を10 liter/分、TMGを 1.12×10^{-4} モル/分、TMAを 0.47×10^{-4} モル/分、TMIを 0.1×10^{-4} モル/分、及び、CP₂Mgを 2×10^{-4} モル/分導入し、膜厚約1.0 μmのマグネシウム(Mg)ドープの(Al_{0.3}Ga_{0.7})_{0.94}In_{0.06}Nから成るp層6を形成した。p層6のマグネシウムの濃度は $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。この状態では、p層6は、まだ、抵抗率 $10^8 \Omega \text{cm}$ 以上の絶縁体である。

【0029】次に、反射電子線回折装置を用いて、p層6に一樣に電子線を照射した。電子線の照射条件は、第1実施例と同一である。以下、第1実施例と同様な製法により発光ダイオード10を形成した。この発光ダイオード10の発光ピーク波長は、430nmであり、発光強度は100mcdである。

【0030】第3実施例

第3実施例の発光ダイオードは図9に示す構成であり、第2実施例の発光ダイオードの発光層5にマグネシウム(Mg)を更に添加して電子線を照射してp型化したものである。発光層5を除く他の層の形成は、第2実施例と同一である。又、発光層5は、第2実施例の発光ダイオードの製造工程において、CP₂Mgを 2×10^{-7} モル/分の割合で更に加えることのみが異なる。

【0031】膜厚約0.5 μmのマグネシウム(Mg)と亜鉛(Zn)とシリコン(Si)のドープされた(Al_{0.09}Ga_{0.91})_{0.99}In_{0.01}Nから成る発光層5を形成した。発光層5は未だこの状態で抵抗率 $10^8 \Omega \text{cm}$ 以上の絶縁体である。この発光層5におけるマグネシウム(Mg)の濃度は $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ であり、亜鉛(Zn)の濃度は $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ であり、シリコン(Si)の濃度は $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ である。

【0032】そして反射電子線回折装置を用いて、発光層5及びp層6に一樣に電子線を照射する。電子線の照射条件は第1実施例と同一である。この電子線の照射により、発光層5及びp層6は、ホール濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、抵抗率 $2 \Omega \text{cm}$ のp伝導型半導体となった。

【0033】第4実施例

第4実施例の発光ダイオードは、発光層5をGaN、シングルヘテロ接合としたものである。即ち、一方の接合はシリコン(Si)が高濃度に添加されたGaNの高濃度n⁺層4と亜鉛(Zn)とシリコン(Si)とが添加されたGaNの発光層5であり、他方の接合はGaNの発光層5とマグネシウム(Mg)の添加されたp伝導型のAl_{0.1}Ga_{0.9}Nから成るp層61との接合である。本実施例では、p層61の上にマグネシウム(Mg)の添加されたp伝導型のGaNから成る

めの溝9はコンタクト層62、p層61、発光層5を貫いて形成されている。

【0034】図10において、発光ダイオード10は、サファイア基板1を有しており、そのサファイア基板1上に500 ÅのAlNのバッファ層2が形成されている。そのバッファ層2の上には、順に、膜厚約4.0 μm、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコンドープGaNから成る高キャリア濃度 n^+ 層4、膜厚約0.5 μm、亜鉛及シリコンドープのGaNから成る発光層5、膜厚約0.5 μm、ホール濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ のマグネシウムドープの $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ から成るp層61、膜厚約0.5 μm、ホール濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ のマグネシウムドープのGaNから成るコンタクト層62が形成されている。そして、コンタクト層62に接続するニッケルで形成された電極7と高キャリア濃度 n^+ 層4に接続するニッケルで形成された電極8が形成されている。電極7と電極8とは、溝9により電氣的に絶縁分離されている。

【0035】次に、この構造の発光ダイオード10の製造方法について説明する。第1実施例と同様に、AlNのバッファ層2まで形成する。次に、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、膜厚約4.0 μm、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコンドープのGaNから成る高キャリア濃度 n^+ 層4を形成した。

【0036】以下、亜鉛(Zn)とシリコン(Si)を発光中心として発光ピーク波長を430nmに設定した場合の発光層5、クラッド層即ちp層61、コンタクト層62の組成比及び結晶成長条件の実施例を記す。上記の高キャリア濃度 n^+ 層4を形成した後、続いて、サファイア基板1の温度を1000℃に保持し、 N_2 又は H_2 を20 liter/分、 NH_3 を10 liter/分、TMGを 1.53×10^{-4} モル/分、DMZを 2×10^{-7} モル/分、シランを 10×10^{-9} モル/分で導入し、膜厚約0.5 μmの亜鉛(Zn)とシリコン(Si)ドープのGaNの発光層5を形成した。

【0037】続いて、温度を1000℃に保持し、 N_2 又は H_2 を20 liter/分、 NH_3 を10 liter/分、TMGを 1.12×10^{-4} モル/分、TMAを 0.47×10^{-4} モル/分、及び、 CP_2Mg を 2×10^{-7} モル/分で7分導入し、膜厚約0.5 μmのマグネシウム(Mg)のドープされた $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ から成るp層61を形成した。p層61は未だこの状態で抵抗率 $10^8 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体である。p層61におけるマグネシウム(Mg)の濃度は、 $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ である。

【0038】続いて、温度を1000℃に保持し、 N_2 又は H_2 を20 liter/分、 NH_3 を10 liter/分、TMGを 1.12×10^{-4} モル/分、及び、 CP_2Mg を 2×10^{-4} モル/分導入し、膜厚約0.5 μmのマグネシウム(Mg)ドープのGaNから成るコンタクト層62を形成した。コンタクト層62のマグネシウムの濃度は $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。この状態では、コンタクト層62は、まだ、抵抗率 $10^8 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体である。

61及びコンタクト層62に一樣に電子線を照射した。電子線の照射条件は、第1実施例と同一である。この電子線の照射により、p層61及びコンタクト層62は、ホール濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、抵抗率 $2 \Omega\text{cm}$ のp伝導型半導体となった。

【0040】上記のようにシングルヘテロ接合で発光層5に亜鉛(Zn)のアクセプタとシリコン(Si)のドナーとをドープした発光ダイオード10を製造した。尚、第4実施例において、発光層5にマグネシウム(Mg)をドープして電子線を照射することで、発光層5をp伝導型化しても良い。

【0041】第5実施例

第4実施例と異なり、図11に示すように、発光層5には亜鉛(Zn)とシリコン(Si)が同時にドープされた $\text{Al}_{x2}\text{Ga}_{1-x2}\text{N}$ 、p層61はマグネシウム(Mg)のドープされた $\text{Al}_{x1}\text{Ga}_{1-x1}\text{N}$ 、高キャリア濃度 n^+ 層4はシリコン(Si)のドープされた $\text{Al}_{x3}\text{Ga}_{1-x3}\text{N}$ で形成されている。そして、組成比 $x1, x2, x3$ は、発光層5のバンドギャップが高キャリア濃度 n^+ 層4、p層61のバンドギャップに対して小さくなるダブルヘテロ接合、シングルヘテロ接合が形成されるように設定される。ダブルヘテロ接合、シングルヘテロ接合により発光層5でのキャリアの閉じ込めが行われ、発光輝度が向上する。尚、発光層5は半絶縁性、p伝導型、n伝導型のいずれでも良い。

【0042】第6実施例

第6実施例の発光ダイオードは、第5実施例の発光ダイオードと異なり、図12に示すように、発光層5には亜鉛(Zn)とシリコン(Si)が同時にドープされた $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{N}$ 、p層61はマグネシウム(Mg)のドープされた $\text{Al}_{x1}\text{Ga}_{1-x1}\text{N}$ 、高キャリア濃度 n^+ 層4はシリコン(Si)のドープされた $\text{Al}_{x2}\text{Ga}_{1-x2}\text{N}$ で形成して良い。そして、組成比 $x1, y, x2$ は、発光層5のバンドギャップが高キャリア濃度 n^+ 層4、p層61のバンドギャップに対して小さくなるダブルヘテロ接合が形成されるように設定される。ダブルヘテロ接合、シングルヘテロ接合により発光層5でのキャリアの閉じ込めが行われ、発光輝度が向上する。尚、発光層5は半絶縁性、p伝導型、n伝導型のいずれでも良い。

【0043】図13において、発光ダイオード10は、サファイア基板1を有しており、そのサファイア基板1上に500 ÅのAlNのバッファ層2が形成されている。そのバッファ層2の上には、順に、膜厚約4.0 μm、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコンドープGaNから成る高キャリア濃度 n^+ 層4、膜厚約0.5 μm、亜鉛及シリコンドープの $\text{Ga}_{0.94}\text{In}_{0.06}\text{N}$ から成る発光層5、膜厚約0.5 μm、ホール濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ のマグネシウムドープの $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ から成るp層61、膜厚約0.5 μm、ホール濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ のマグネシウムドープのGaNから成るコンタクト層62が形成されている。そして、コンタ

キャリア濃度 n^+ 層 4 に接続するニッケルで形成された電極 8 が形成されている。電極 7 と電極 8 とは、溝 9 により電氣的に絶縁分離されている。

【0044】次に、この構造の発光ダイオード 10 の製造方法について説明する。第 1 実施例と同様に、AIN のバッファ層 2 まで形成する。次に、サファイア基板 1 の温度を 1150℃ に保持し、膜厚約 4.0 μm 、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコンドープの GaN から成る高キャリア濃度 n^+ 層 4 を形成した。

【0045】以下、亜鉛 (Zn) とシリコン (Si) を発光中心として発光ピーク波長を 450nm に設定した場合の発光層 5、クラッド層即ち p 層 6 1、コンタクト層 6 2 の組成比及び結晶成長条件の実施例を記す。上記の高キャリア濃度 n^+ 層 4 を形成した後、続いて、サファイア基板 1 の温度を 850℃ に保持し、 N_2 又は H_2 を 20 liter/分、 NH_3 を 10 liter/分、TMG を 1.53×10^{-4} モル/分、TMI を 0.02×10^{-4} モル/分、DMZ を 2×10^{-7} モル/分、シランを 10×10^{-9} モル/分で導入し、膜厚約 0.5 μm の亜鉛 (Zn) とシリコン (Si) ドープの $\text{Ga}_{0.94}\text{In}_{0.06}\text{N}$ の発光層 5 を形成した。

【0046】続いて、温度を 850℃ に保持し、 N_2 又は H_2 を 20 liter/分、 NH_3 を 10 liter/分、TMG を 1.12×10^{-4} モル/分、TMA を 0.47×10^{-4} モル/分、及び、 CP_2Mg を 2×10^{-7} モル/分で 7 分導入し、膜厚約 0.5 μm のマグネシウム (Mg) のドープされた $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ から成る p 層 6 1 を形成した。p 層 6 1 は未だこの状態で抵抗率 $10^8 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体である。p 層 6 1 におけるマグネシウム (Mg) の濃度は、 $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ である。

【0047】続いて、温度を 850℃ に保持し、 N_2 又は H_2 を 20 liter/分、 NH_3 を 10 liter/分、TMG を 1.12×10^{-4} モル/分、及び、 CP_2Mg を 2×10^{-4} モル/分導入し、膜厚約 0.5 μm のマグネシウム (Mg) ドープの GaN から成るコンタクト層 6 2 を形成した。コンタクト層 6 2 のマグネシウムの濃度は $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。この状態では、コンタクト層 6 2 は、まだ、抵抗率 $10^8 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体である。

【0048】次に、反射電子線回折装置を用いて、p 層 6 1 及びコンタクト層 6 2 に一様に電子線を照射した。電子線の照射条件は、第 1 実施例と同一である。この電子線の照射により、p 層 6 1 及びコンタクト層 6 2 は、ホール濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、抵抗率 $2 \Omega\text{cm}$ の p 伝導型半導体となった。

【0049】上記の第 1 ～ 第 6 実施例において、発光層 5 は半絶縁性、p 伝導型、n 伝導型のいずれでも良い。又、上記の亜鉛 (Zn) とシリコン (Si) の濃度は、それぞれ、 $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{20}$ の範囲が発光強度を向上させる点で望ましいことが分かった。さらに好ましくは $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{19}$ の範囲が良い。 1×10^{18} より少ないと効果が少なく、 1×10^{19} より多いと結晶性が悪くなる。

$1/10$ が好ましく、さらに好ましくは $1 \sim 1/10$ の間程度か、少ないほうがより望ましい。

【0050】又、発光層 5 は、カドミウム (Cd) 濃度よりもシリコン (Si) 濃度が高ければ、i 型 (半絶縁性)、カドミウム (Cd) 濃度よりもシリコン (Si) 濃度が低ければ n 伝導型となる。

【0051】又、上記実施例では、アクセプタ不純物にカドミウム (Cd)、ドナー不純物にシリコン (Si) を用いた例を示したが、アクセプタ不純物は、ベリリウム (Be)、マグネシウム (Mg)、亜鉛 (Zn)、カドミウム (Cd)、水銀 (Hg) を用いても良い。さらに、ドナー不純物には、炭素 (C)、シリコン (Si)、ゲルマニウム (Ge)、錫 (Sn)、鉛 (Pb) を用いることができる。

【0052】さらに、ドナー不純物として、イオウ (S)、セレン (Se)、テルル (Te) を用いることもできる。p 型化は、電子線照射の他、熱アニーリング、 N_2 プラズマガス中での熱処理、レーザ照射により行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の具体的な第 1 実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図。

【図 2】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図 3】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図 4】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図 5】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図 6】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図 7】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図 8】第 2 実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図。

【図 9】第 3 実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図。

【図 10】第 4 実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図。

【図 11】第 5 実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図。

【図 12】第 6 実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図。

【図 13】第 6 実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図。

【符号の説明】

10…発光ダイオード

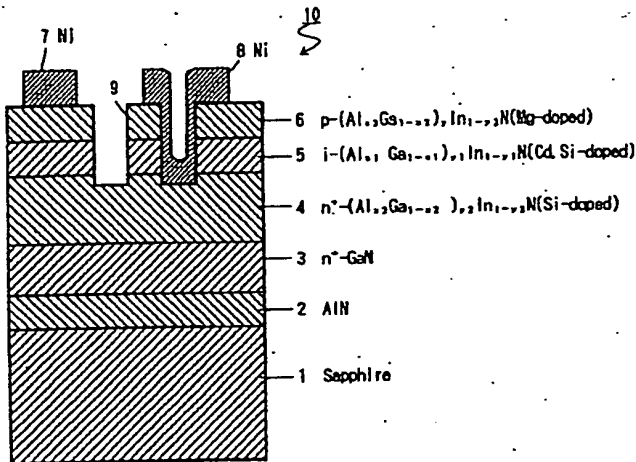
1…サファイア基板

2…バッファ層

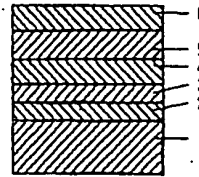
4...高キャリア濃度 n^+ 層
 5...発光層
 6...p層
 61...p層

62...キャップ層
 7, 8...電極
 9...溝

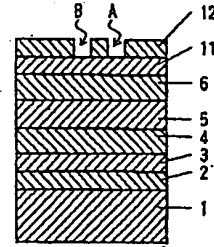
【図1】



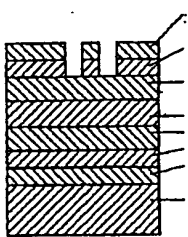
【図2】



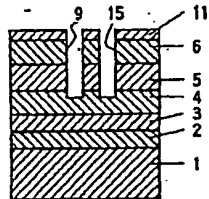
【図3】



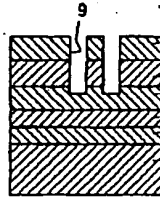
【図4】



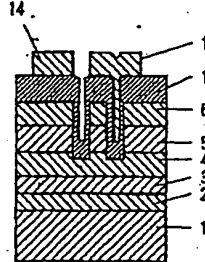
【図5】



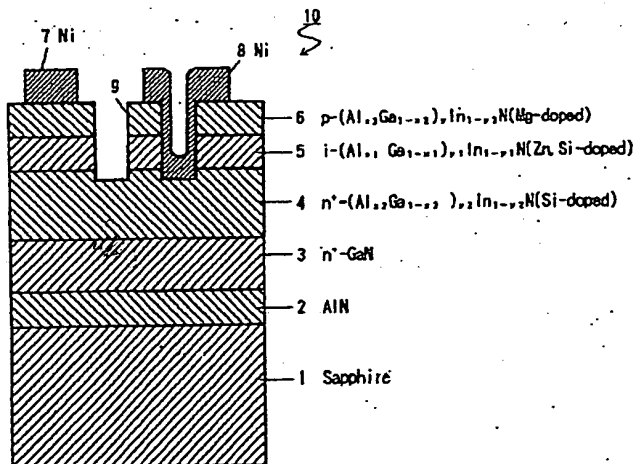
【図6】



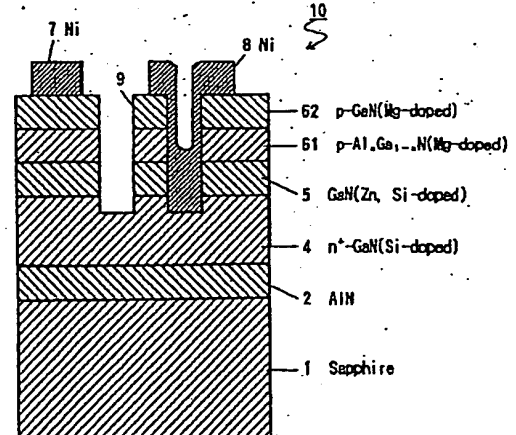
【図7】



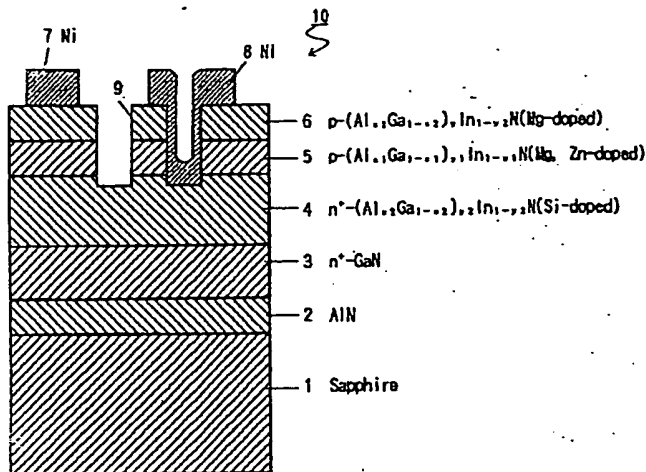
【図8】



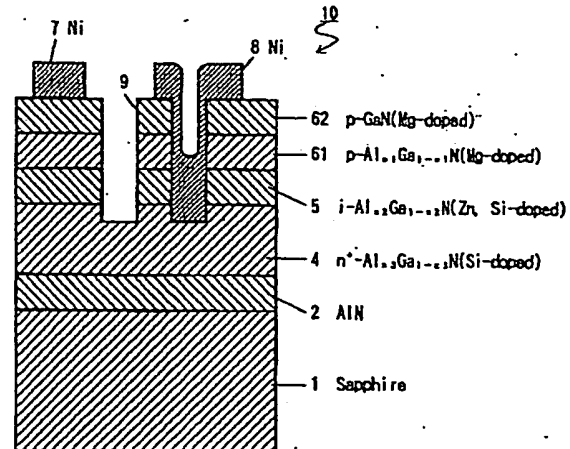
【図10】



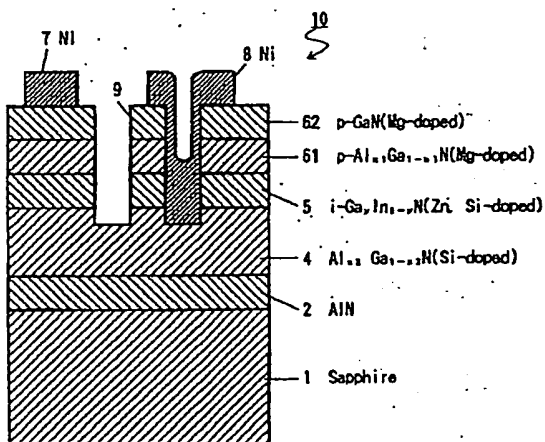
【図9】



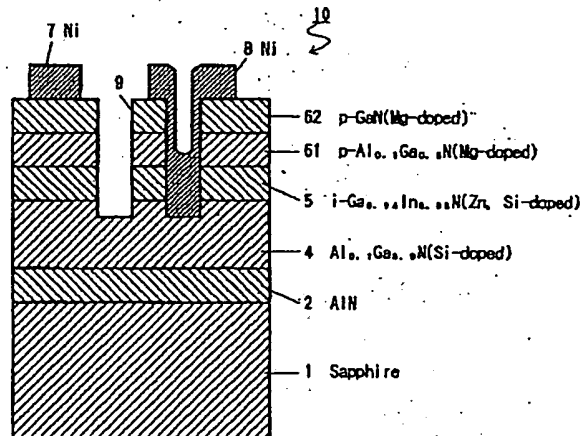
【図11】



【図12】



【図13】



フロントページの続き

(72)発明者 柴田 直樹
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1
番地 豊田合成株式会社内
(72)発明者 加藤 久喜
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1
番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 佐々 道成
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1
番地 豊田合成株式会社内
(72)発明者 浅井 誠
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1
番地 豊田合成株式会社内
(72)発明者 山崎 史郎
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1
番地 豊田合成株式会社内